(19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2003 年3 月20 日 (20.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 03/023876 A1

(51) 国際特許分類7: H01L 51/10, 29/78

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08768

(22) 国際出願日: 2002 年8 月29 日 (29.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-268626 2001 年9 月5 日 (05.09.2001) JP 特願2001-282615 2001 年9 月18 日 (18.09.2001) JP

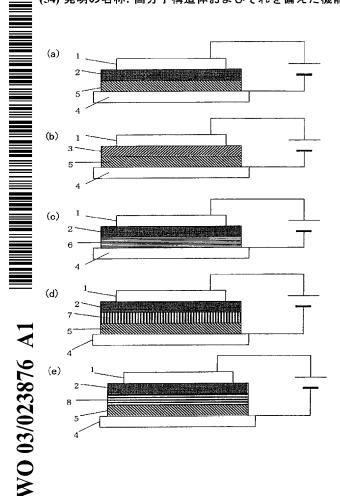
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ 株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒 545-8522 大阪府 大阪市 阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山原 基裕 (YAMAHARA,Motohiro) [JP/JP]; 〒631-0035 奈良県 奈良市 学園中 3-1 3 4 4-7 Nara (JP). 水崎 真伸 (MIZUSAKI,Masanobu) [JP/JP]; 〒632-0004 奈良県 天理市 櫟本町 2 6 1 3-1-1 0 5 1 Nara (JP).
- (74) 代理人: 奥田 誠司 (OKUDA,Seiji); 〒540-0038 大阪府 大阪市 中央区内淡路町一丁目 3番 6号 片岡ビル2階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: POLYMER STRUCTURE AND FUNCTIONAL ELEMENT HAVING THE SAME, AND TRANSISTOR AND DISPLAY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 高分子構造体およびそれを備えた機能素子、ならびにトランジスタおよびそれを用いた表示装置



(57) Abstract: A functional element which comprises one pair of electrodes (1) and (4) and a polymer structure having a hole conducting layer (5) and an electron conducting layer (2); and an polymer structure having a hole conducting layer and an electron conducting layer which comprises a first hyperbranched polymer and a second hyperbranched polymer, wherein at least one of the first hyperbranched polymer and the second hyperbranched polymer exhibits hole conducting property or electron conducting property, and one of the hole conducting layer and the electron conducting layer comprises one of the first hyperbranched polymer and the second hyperbranched polymer, and wherein a self-assembled structure by a non-covalent bonding interaction via the first hyperbranched polymer or the second hyperbranched polymer is formed in at least one of the hole conducting layer, the electron conducting layer and the interface of the hole conducting layer and the electron conducting layer.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

国際調査報告書

(57) 要約:

機能素子は、一対の電極1および4と、ホール伝導層5および電子伝導層2を備える高分子構造体とを備える。高分子構造体は、第1超分岐高分子と、第2超分岐高分子とを有し、第1超分岐高分子および第2超分岐高分子の少なくともいずれか一方は、ホール伝導層および電子伝導層のいずれか一方は第1超分岐高分子および第2超分岐高分子のいずれか一方を含み、ホール伝導層、電子伝導層およびホール伝導層と電子伝導層との間の少なくとも1つに、第1超分岐高分子または第2超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自己組織化構造を有する。

明 細 書

高分子構造体およびそれを備えた機能素子、ならびにトランジスタ およびそれを用いた表示装置

5

10

15

20

25

技術分野

本発明は、ホール伝導性または電子伝導性を備えた超分岐高分子を有する高分子構造体およびそれを用いた機能素子、ならびに半導体層が有機高分子を含むトランジスタおよびそれを用いた表示装置に関する。

背景技術

近年、薄膜トランジスタ(TFT)に代表されるアクティブ素子を用いたアクティブマトリクス液晶表示装置は、CRTと同等以上の高画質を有し、且つ、CRTよりも低消費電力で省スペースといった利点を有することから、ノート型パソコン、デスクトップ型パソコン、ワークステーション等のモニターや液晶テレビ等としても使用されている。しかし、アクティブマトリクス液晶表示装置は、CRTと比較して、価格が高く、更に普及していく為には、一層の低価格化が求められている。

また、最近では有機エレクトロルミネッセンス(有機EL、OLED)の発光素子についてもアクティブ素子を用いて駆動させるアクティブマトリクス有機ELの開発も盛んであり、有機ELのアクティブ素子についても低価格化が求められている。

低価格化の手法の1つとして、比較的簡便な方法で作製できると いう利点を有する有機薄膜半導体を用いた電界効果型トランジスタ

(有機FET、有機TFT)をアクティブ素子に適用することが考えられている。

現行のアモルファスシリコンやポリシリコンTFTの絶縁層や半導体層を作製するプラズマ化学気相成長(CVD)装置や、電極形成に使用するスパッタ装置は高額である。また、CVD法は230~~350℃と成膜温度が高く、また、クリーニング等の保守を頻繁に行なう必要があり、スルートップが低い。一方、有機FET等を作製する塗布装置、インクジェット装置等はCVD装置やスパッタ装置と比較して安価であり、成膜温度が低く、メンテナンスが簡単である。従って、液晶表示装置や有機EL等の表示装置に有機FETを適用した場合は、大幅な低コスト化が期待できる。

10

15

20

25

一般的な有機TFTは、ガラス等の透明基板、ゲート電極、ゲート絶縁層、ドレイン電極、ソース電極、および有機半導体膜の構成からなる。ゲート電圧を変化させることで、ゲート絶縁層と有機半導体膜の界面の電荷量を過剰、或いは不足にし、ドレイン電極とソース電極との間を流れるドレイン電流の大きさを変化させ、スイッチングを行なう。

特開昭63-076378号公報は、有機半導体膜としてポリチオフェンやポリチオフェン誘導体の膜を用いて有機TFTを作製することを開示している。また、Yen-Yi Lin, David J. Gundlach, ShelbyF. Nelson, and Thomas N. Jackson, IEEE Transaction on Electron Device, Vol. 44, No. 8 p. 1325 (1997) には、ペンタセンを用いて有機TFTを作製することが開示されている。

上記ペンタセンを用いた場合、蒸着法を用いなければならず、特性を向上するのに高結晶化等の課題がある。また、加工性を向上す

る為にペンタセン誘導体を用いて、可溶性にしたものも検討させて いるが、充分な特性は得られていない。

また、ポリチオフェンやポリチオフェン誘導体、チオフェンオリゴマーを用いた有機半導体は、電解重合法や溶液塗布法等で、容易に薄膜を形成できるなど成形性に優れることから、応用開発が進められているが、未だ充分な特性は得られていない。

5

10

15

20

25

上述したように、導電性高分子(半導体性の高分子を含むものとする。)は、容易に薄膜状に出来るなど成形性に優れることから、有機FET素子以外にも、発光素子、太陽電池、光電変換素子等、種々の機能素子への応用開発が進められている。

これらの機能素子においては、半導体 - 半導体間、半導体 - 導体間等の界面が存在し、これらの界面をホールや電子といったキャリアが通過することなどから機能を発現する。こうした界面は、大面積で密着していることが重要であるが、界面の面積を大きくすることは限界があり、界面の多くは、多くの電界や応力がかかり、劣化したり、剥離したりし易い。このため界面の劣化に起因する耐久性の低下や、界面の面積が充分に大きくないことによる応答速度の低下や出力の低下などを招いている。

そこで、米国特許5563424号明細書には界面の面積を増大するために、ポリマーブレンドタイプのポリマーアロイの3次元共連続相分離構造を利用した技術が開示されている。また、特開200-286479号公報には、界面に化学結合を形成することにより界面の耐久性を向上した共重合タイプのポリマーのポリマーアロイを利用した技術が開示されている。

また、近年、デンドリマーやハイパーブランチポリマーといった 超分岐高分子が注目されている。デンドリマーやハイパーブランチ ポリマーは非晶質であり、有機溶媒に可溶であり、機能性基を導入

3

可能な末端が多く存在する等の特徴がある。そこで、L.L.Mi11erら;J.Am.Chem.Soc.,1997,119,1005には、4級ピリジニウム塩を結合した1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド残基を分岐末端に有するポリアミドデンドリマーが、等方的な電子伝導性を有し、この導電性は分岐末端構造の空間的な重なり合いによる π 電子相互作用によることが示されている。また、特開2000-336171号公報には、分岐末端にホール(正孔)伝導性構造を有し、カルボニル基とベンゼン環を含む π 電子共役系を含まないデンドロンを用いたデンドリマーとそれを用いた光電変換デバイスについて開示されている。

5

10

15

20

25

以下、共役系高分子に代表され、超分岐高分子を含まない導電性 高分子を「従来の導電性高分子」と呼ぶことにする。

しかしながら、上記の従来の導電性高分子を用いた機能素子については、高い電荷伝導性は分子鎖の配向方向にあり、高分子の構造の影響を受ける。

さらに、従来の導電性高分子は、一般に、剛直で、不溶不融性のものが多い。そこで、溶融性や溶解性の付与または向上のために側鎖を導入したポリマー誘導体やオリゴマーが用いられている(例えば、特開平4-133351号公報、特開昭63-76378号公報および特開平5-110069号公報、特開平7-126616号公報、特開平8-18125号公報および特開平10-92576号公報)。

しかしながら、側鎖を導入すると高分子鎖の柔軟性が高くなり、 使用温度範囲にガラス転移点が発現し、その結果、ミクロブラウン 運動によるサーモクロミズムが生じ、π電子の共役長が短くなり、 温度に対する特性の安定性が低下するという問題が発生する。一方、 オリゴマーを用いると、信頼性が低下するなど問題が生じる。また、

オリゴマーを利用した系では充分な移動度が得られておらず、重合度を上げるか、あるいは、特開平7-206599号報等に記載されている様に配向膜を用いて導電性有機化合物の配向性を高める等の対策が必要である。さらに、共役系高分子は、酸素や水分の影響を受け易く、劣化し易いという問題がある。

また、特開2000-336171号公報に開示されている素子においては、電荷伝導部だけがデンドリマーを用いて形成されており、電荷発生部は従来の導電性高分子を用いて形成されているため、デンドリマーから形成された電荷伝導部の特性は向上されるものの、層間のエネルギー移動やキャリア移動などの特性は、従来の導電性高分子を用いた構成と実質的に同じであるため、耐久性や界面が剥離するなどの問題が生じる。

上述したように、従来の有機FET素子を始めとする有機機能素子は、十分な特性が得られておらず、安定性に乏しく、且つ、寿命が短いという課題がある。

本発明は、上記の諸点に鑑みてなされたものであり、その目的は、導電性高分子を用いた機能素子の特性および/または信頼性を改善すること、およびそのような機能素子に好適に用いられる高分子構造体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、そのような有機機能素子を用いた表示装置を提供することにある。

発明の開示

5

10

1.5

20

25

本発明による高分子構造体は、ホール伝導層および電子伝導層を 備える高分子構造体であって、第1超分岐高分子と、第2超分岐高 分子とを有し、前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子 の少なくともいずれか一方は、ホール伝導性または電子伝導性を有 し、前記ホール伝導層および前記電子伝導層のいずれか一方は前記

第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子のいずれか一方を含み、前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記ホール伝導層と前記電子伝導層との間の少なくとも1つに、前記第1超分岐高分子または前記第2超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自己組織化構造を有することを特徴とし、そのことによって上記目的が達成される。

5

10

15

20

25

好ましい実施形態において、前記第1超分岐高分子はホール伝導性を有し、前記第2超分岐高分子は電子伝導性を有する。

前記ホール伝導層は、複数の第1超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記電子伝導層は、複数の第2超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含むことが好ましい。

前記ホール伝導層と前記電子伝導層とは互いに積層されており、 前記第1超分岐高分子と前記第2超分岐高分子との間の非共有結合 的相互作用によって形成された自己組織化構造を含むことが好まし い。

前記ホール伝導層および前記電子伝導層の少なくとも一方は、等方的な特性を有することが好ましく、いずれもが等方的な特性を有することがさらに好ましい。等方的な特性とは、複数の超分岐高分子(同種、異種を問わない)の中心構造間と分岐構造間とで特性に実質的な差がないことを意味する。

前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくとも 一方は、デンドリマーであることが好ましく、いずれもがデンドリ マーであることがさらに好ましい。

前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくとも 一方は、2種以上の異なる機能を有してもよい。2つの機能は、例 えば、蛍光性と電子伝導性である。

6

ある実施形態の前記高分子構造体は、前記第1超分岐高分子と前記第2超分岐高分子との間に、第3超分岐高分子をさらに有し、前記第3超分岐高分子と、前記第1超分岐高分子または前記第2超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって自己組織化構造が形成されている。

5

10

15

20

前記第1超分岐高分子はホール伝導性を有し、前記第2超分岐高 分子は電子伝導性を有し、前記第3超分岐高分子は、ホール伝導性、 電子伝導性およびイオン伝導性のいずれかを有してよい。

前記ホール伝導層は、複数の第1超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記電子伝導層は、複数の第2超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記ホール伝導層と前記電子伝導層との間に、複数の第3超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含むさらなる機能層を有してよい。

前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記さらなる機能層は 互いに積層されており、前記第1超分岐高分子と前記第3超分岐高 分子との間の非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化 構造および前記第2超分岐高分子と前記第3超分岐高分子との間の 非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造のうちの 少なくとも一方を含むことが好ましく、いずれをも含むことがさら に好ましい。

前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記さらなる機能層の 少なくとも1つは、等方的な特性を有することが好ましく、いずれ もが等方的な特性を有することがさらに好ましい。

前記第1超分岐高分子、前記第2超分岐高分子および前記第3超 25 分岐高分子の少なくとも1つは、デンドリマーであることが好まし く、いずれもがデンドリマーであることがさらに好ましい。

前記第1超分岐高分子、前記第2超分岐高分子および前記第3超 分岐高分子の少なくとも1つは、2種以上の異なる機能を有しても よい。

本発明による機能素子は、上記のいずれかの高分子構造体と、前 記高分子構造体に電気的に接続された電極とを有し、そのことによ って上記目的が達成される。

本発明によるトランジスタは、第1電極と、第2電極と、前記第 1電極と前記第2電極との間に設けられた半導体層と、前記半導体 層に電界を印加するための第3電極とを備え、前記半導体層は、超 分岐高分子を含み、且つ、前記超分岐高分子を介した非共有結合的 相互作用による自己組織化構造を有し、そのことによって上記目的 が達成される。

前記半導体層は等方的な導電性を有することが好ましい。

前記超分岐高分子は、球状または円盤状の立体構造を有することが好ましい。

前記超分岐高分子は、デンドリマーであることが好ましい。

好ましい実施形態において、本発明によるトランジスタは、前記第3電極によって印加された電界に対する前記半導体層の電界効果 を利用する電界効果型トランジスタである。

本発明による表示装置は、複数の画素と、それぞれが前記複数の 画素に対応して設けられた複数のアクティブ素子とを有し、前記複 数のアクティブ素子のそれぞれが前記トランジスタであることを特 徴とし、そのことのよって上記目的が達成される。

25 図面の簡単な説明

5

10

15

20

図1は、超分岐高分子の構造と分類とを模式的に示す概念図である。

図2は、本発明に用いられる超分岐高分子の構造を模式的に示す 図である。

図3は、デンドリマーの世代数の概念を示す模式図である。

図4 (a) および図4 (b) は、本発明による超分岐高分子によって形成された自己組織化構造の例を示す模式図である。

図5 (a) ~ (e) は、本発明の実施形態に係る機能素子の例を示す概略断面図である。

図6は、本発明による実施形態の電界効果型トランジスタ30の模式的な断面図である。

10 図7は、本発明による実施形態の液晶表示装置100の模式的な 断面図である。

> 図8は、本発明による実施形態の有機EL表示装置200の模式 的な断面図である。

15 発明を実施するための最良の形態

5

20

25

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

本明細書における超分岐高分子とは、任意の形状の分岐構造を持つ超分岐構造単位を少なくとも1つ有する高分子である。ここで言う「超分岐構造単位」は、図1に模式的に示すように、デンドリマー構造単位やハイパーブランチポリマー構造単位を含む。デンドリマーやハイパーブランチポリマーについては、例えば、柿本雅明、化学、50巻、608頁(1995)、高分子、Vol. 47、p.804(1998)に記載されている。

超分岐構造単位12は、1つの樹木状分岐の開始点13aを有する。超分岐構造単位12が有する分岐点13の数に制限は無く、樹木状分岐の開始点13aのみを分岐点13とした構造であってもよい。超分岐構造単位12は、デンドリマー構造単位のように、規則

的な繰り返し分岐構造を有してもよいし、ハイパーブランチポリマ ー構造単位のように、不規則な繰り返し分岐構造を有していも良い。

本明細書における超分岐高分子は、図1に示した超分岐構造単位12を少なくとも1つ有せば良いが、図2に示す超分岐高分子10のように、中心構造(コア)14に結合した複数の超分岐構造単位12(12a~12c)を有することが好ましい。特に、超分岐高分子10および超分岐高分子10の自己組織化構造が等方的な特性を示すように、超分岐高分子10の分子構造の対称性が高いことが好ましく、超分岐構造単位12の数は、3個または4個が好ましい。複数の超分岐構造単位12は互いに異なるものであっても良いが、構造の対称性の観点から、同じものであることが好ましい。

5

10

15

20

25

図2に示した超分岐高分子10は、3つの超分岐構造単位12a、12bおよび12cの樹木状分岐開始点13aが、中心構造14としての3官能性原子団に結合した構造を有している。中心構造14と超分岐構造単位12との結合は、典型的には共有結合であるが、水素結合や配位結合などの非共有結合であってもよい。

超分岐構造単位12a、12bおよび12cは、互いに異なってもよいし、同じであっても良い。超分子高分子10が等方的な特性を有するように、3つの超分岐構造単位12a、12bおよび12cは同じものであることが好ましい。以下、中心構造14としての多官能原子団も参照符号14で示すことにする。

なお、本発明で用いられる超分岐高分子10は、その分子表面にホール伝導性や電子伝導性、またはイオン伝導性を有するものであってよく、分子表面と内部との間にエネルギー相互作用を有するものや、デンドロン(超分岐構造単位中の繰り返し単位)にキャリア伝導性を有するものでもよい。分子の表面にキャリア伝導性を有する超分岐高分子10は、キャリア伝導性を有する末端基間のホッピ

ングによってキャリアが移動する。デンドロンが π 共役鎖など π 電子を有する構造を備える場合など、デンドロンがキャリア伝導性を有する場合には、キャリアは中心構造 14 と超分岐構造単位 12 との間をも移動することができるので、中心構造 14 が有する機能を引き出すことができる。

5

10

15

20

25

超分岐高分子10の中心構造14とは、任意の数の樹木状分岐開始点13aと結合し、樹木状分岐開始点13a以降の超分岐構造単位12を除いた部分の構造を指す。本発明に好適に用いられる超分岐高分子10は、典型的には、中心構造14の回りに複数の超分岐構造単位12を有し、対称性の高い立体構造を有するので、中心構造14は超分岐高分子10の立体構造の中心に位置する。

中心構造 14 を構成する多官能原子団 14 として、(1)炭素数が $1\sim2$ 0 であって、O、NH、N(CH₃)、S、SO₂等のヘテロ原子が介在しても良い非置換または水酸基、カルボキシル基、アシル基またはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン置換のアルキレン基、(2)炭素数が $6\sim2$ 0 のアリーレン基、(3)これらのアルキレン基とアリーレン基が結合した基、

(4)上記(1)~(3)の各基の炭素原子に結合した水素原子が 脱離した多価の基、(5)多価のヘテロ環基、(6)多価のヘテロ 環基と上記(1)~(4)の炭化水素基とが結合した基、(7)ポ ルフィリンやポルフィリン錯体が挙げられる。

本発明に用いられる超分岐高分子10のデンドロンは、芳香族であっても、脂肪族であってもよい。具体的には、芳香族または脂肪族ポリエーテル構造、芳香族ポリエステル構造、ポリシロキサン構造、ポリカルボシラン構造、ポリエーテルアミド構造、ポリアミドアミン構造、ポリプロピレンイミン構造等の高分子構造や、ポリフェニレン、ポリフェニレンエチニレン等

の共役系高分子構造が挙げられ、ポリチオフェンやポリチエニレン ビニレンやポリピロールやポリシロール等のヘテロ環基等を含んで もよい。

デンドロンにキャリア伝導性を付与するために、デンドロンにπ 共役系構造に持たせてもよいし、ホール伝導構造として、ジアルキ ルフェニルアミン残基を有する構造、トリフェニルアミン残基を有 する構造、フェナントロリン残基、イミダゾール残基等を持たせて もよい。また、電子伝導構造として、ナフタレンテトラカルボン酸 ジイミド残基等を持たせてもよい。また、イオン伝導構造として、 カルボキシレートやスルホネート官能基等のアニオンとアルカリ金 属やアルカリ土類金属等のカチオンとで構成された塩を持たせても よい。

5

10

15

20

25

さらに、超分岐高分子の分子内にキャリア伝導性以外の機能を発現する原子団(官能基)を導入し、機能の複合化をすることができる。例えば、分子内に蛍光性を有する基や、紫外線吸収性を有する基などを導入することができる。具体的には、例えばローダミン色素等をデンドリマーの中心構造に持たせることが挙げられる。

本発明で用いる超分岐高分子10は、上述したように、超分岐構造単位12を有する限り、その分岐構造に制限は無いが、分子構造の対称性の観点からデンドリマーであることが好ましい。超分岐高分子10がデンドリマーの場合、その世代数に特に制限はないが、中心構造14が大きいものや長いものを含めると、典型的な世代数は1~10であり、末端基(超分岐構造単位12の末端部、超分岐高分子10の表面を構成する末端部)の密集性と合成の容易性から、世代数は2~8が好ましく、さらに好ましくは3~7であり、最も好ましいのは、3~5である。なお、デンドリマーの世代とは、図3に示すように、規則的な分岐の次数を示すものである。

本発明による高分子構造体は、ホール伝導層および電子伝導層を備え、第1超分岐高分子および第2超分岐高分子を有する。第1超分岐高分子および第2超分岐高分子の少なくともいずれか一方はホール伝導性または電子伝導性を有する。ホール伝導層および電子伝導層のいずれか一方は第1超分岐高分子および第2超分岐高分子のいずれか一方を含み、ホール伝導層、電子伝導層およびホール伝導層と電子伝導層との間の少なくとも1つに、第1超分岐高分子または第2超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自己組織化構造を有する。

5

10

15

20

25

すなわち、本発明による高分子構造体は、上述した超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造を含む。自己組織化構造は、同種の超分岐高分子間に形成されたものでもよいし、異種の超分岐高分子間に形成されたものでもよい。また、高分子構造体が従来の鎖状高分子を含む場合には、超分岐高分子と従来の鎖状高分子との間に形成された自己組織化構造であってもよい。超分岐高分子を用いる場合、最小の自己組織化構造は、2つの超分岐高分子(2分子)によって形成され得る。

本発明による高分子構造体が有する少なくとも2種の超分岐高分子のうちの一方は、ホール伝導性または電子伝導性を有し、高分子構造体が有するホール伝導層および電子伝導層のいずれか一方は、上記の超分岐高分子を含む。例えば、第1超分岐高分子がホール伝導性を有し、第2超分岐高分子が電子伝導性を有する場合、ホール伝導層は第1超分岐高分子を含み、電子伝導層は第2超分岐高分子を含む。このとき、自己組織化構造は、第1超分岐高分子間の相互作用によってホール伝導層内に形成されてもよいし、第2超分岐高分子間の相互作用によって電子伝導層内に形成されてもよいし、あるいは、第1超分岐高分子と第2超分岐高分子との間の相互作用に

よって、ホール伝導層と電子伝導層との界面に形成されてもよい。 好ましくは、ホール伝導層、電子伝導層およびこれらの間(界面領域)の全てが自己組織化構造を含むことが好ましい。

また、本発明によるトランジスタが有する半導体層は、超分岐高分子を含み、且つ、超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自己組織化構造を有する。自己組織化構造は、同種の超分岐高分子間に形成されたものでもよいし、異種の超分岐高分子間に形成されたものでもよい。また、半導体層が従来の鎖状高分子を含む場合には、超分岐高分子と従来の鎖状高分子との間に形成された自己組織化構造であってもよい。超分岐高分子を用いる場合、最小の自己組織化構造は、2つの超分岐高分子(2分子)によって形成され得る。

5

10

15

20

25

なお、非共有結合的相互作用には、ファンデアワールス力、水素 結合、静電相互作用、π電子相互作用、電荷移動相互作用等が含ま れる。

ここで、図4(a)および(b)を参照しながら、本発明の高分子構造体および半導体層が有する自己組織化構造について説明する。

本発明に用いられる超分岐高分子の立体構造は、等方的な特性を 発現させるために、図4(a)に示したような円盤状(ディスク 状)および図4(b)に示したような球状であることが好ましい。 なお、このような立体構造を有する超分岐高分子は、上述したよう に、中心構造およびデンドロンの構造ならびに世代数を適宜調整す ることによって得られる。

円盤状の超分岐高分子10 a は、図4(a)に示したように、その分子間に働く非共有結合的相互作用によって、自己組織化構造20 a を形成する。また、球状の超分岐高分子10 b は、図4(b)に示したように、その分子間に働く非共有結合的相互作用によって、

自己組織化構造20bを形成する。図4(b)には、1層目の4つの超分岐高分子10bの中央に2層目の超分岐高分子10bが位置するような自己組織化構造20bを例示しているが、これに限られず、1層目と2層目の超分岐高分子10bが互いに重なるような自己組織化構造が形成されてもよい。

5

10

15

20

25

図4(a) および(b) において、互いに積層されている超分岐高分子10aおよび10bは、それぞれ同種のものであってもよいし、異種のものであってもよい。すなわち、同種の超分岐高分子からなる複数の層で1つの機能層(例えばホール伝導層)を構成してもよいし、超分岐高分子の単分子層で1つの機能層を構成してもよい。従って、図4(a) および(b) に示した自己組織化構造20aおよび20bは、単一の機能層を構成する場合もあれば、複数の機能層の積層構造を構成する場合もある。

このように、非共有結合的相互作用による自己組織化構造を形成させることにより、各層で発生したエネルギーの移動やキャリアの移動が、非共有結合的相互作用の強い部分を介して各層内および/または各層間でスムーズに起こり、移動速度を速くすることが可能となる。

また、3次元的な広がりをもつ超分岐高分子および/またはその自己組織化構造が導電性などの機能を担っているので、1次元の共役鎖が機能を担う従来の導電性高分子のように特性が温度に依存しやすいという問題の発生が抑制される。

超分岐高分子を用いてホール伝導層や電子伝導層などの機能層を 形成する方法には、公知の成膜方法を広く適用することができる。 超分岐高分子は、従来の共役系の導電性高分子などに比べて溶媒に 対する溶解性に優れるので、種々の溶媒を用いて溶液を調製するこ とができる。この溶液をスピンコーティング法、ディップコーティ

ング法、キャスティング法、印刷法およびインクジェット法等の方法により基板(支持体)21上に塗布または印刷し、乾燥後、必要に応じて加熱処理することにより、超分岐高分子の膜を形成することができる。

例えば、超分岐高分子の単分子膜は、所定の濃度の溶液に、基板 21を所定の時間だけ浸漬することによって形成できる。基板表面 に超分岐高分子と非共有結合的相互作用を示す層を予め形成してお けば、自己組織化構造を形成しながら単分子層が形成される。

5

10

15

20

25

このように、基板21上に、超分岐高分子の膜を順次形成することによって、本発明の高分子構造体や本発明のトランジスタに用いられる半導体層を形成することができる。

また、超分岐高分子は、従来の共役系導電性高分子などに比べて 低い温度で溶融するので、ホットプレス法、射出成形法やトランス ファ成形法等によって種々の形状に成形することもできる。得られ た超分岐高分子の膜を積層することによって、本発明の高分子構造 体を得ることができる。

図4(a) および(b) では、超分岐高分子間の非共有結合的相互作用による自己組織化構造を説明したが、超分岐高分子と従来の鎖状高分子との間の非共有結合的相互作用によっても、自己組織化構造が形成され得る。例えば、第1超分岐高分子でホール伝導層を形成し、従来の導電性高分子(鎖状共役系高分子)で電子伝導層を形成し、これらの間の非共有結合的相互作用によって自己組織化構造を形成することもできる。

超分岐高分子以外の高分子として、例えば、ポリスチレン鎖、ポリシロキサン鎖、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖やポリイミド鎖等の主鎖に、フタロシアニン系誘導体、アゾ化合物系誘導体、ペリレン系誘導体、キナクリドン系誘導体、多環キノン

系誘導体、シアニン系誘導体、フラーレン誘導体、インドール、カルバゾール等の含窒素環式化合物誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、多環芳香族化合物誘導体等の側鎖が導入されたものが挙げられる。さらに、共役系高分子鎖である、ポリパラフェニレン等の芳香族系共役系高分子、ポリアセチレン等の脂肪族系共役系高分子、ポリアニリン類やポリテオフェン等の複素環式共役系高分子、ポリアニリン類やポリフェニレンサルファイド等の含ヘテロ原子共役系高分子、ポリ (フェニレンビニレン) やポリ (アリーレンビニレン) や、ポリ (チエニレンビニレン) 等の上記共役系高分子の構成単位が交互に結合した構造を有する複合型共役系高分子の成素型共役系高分子や、ポリシラン類や、ジシラニレンポリマー類、ジシラニレン一炭素系共役性ポリマー構造などが挙げられる。

5

10

15

20

25

また、本発明による高分子構造体は、典型的には、上述したように積層構造を有しているが、必ずしも積層構造を有する必要はない。例えば、第1超分岐高分子と第2超分岐高分子とを混合して、これらの間の非共有結合的相互作用によって自己組織化構造を形成させたものを、高分子マトリクス中に混合・分散させてもよい。さらに、高分子マトリクス中の超分岐高分子の濃度が十分に高い場合には、例えば、ホール伝導性の超分岐高分子を絶縁性の高分子マトリクス中に分散させた組成物を用いてホール伝導層を形成することができる。このとき、高分子マトリクス中に分散された超分岐高分子間の非共有結合的相互作用による自己組織化構造が形成されるだけでなく、このホール伝導層に隣接して形成される電子伝導層との間に自己組織化構造が形成される場合もある。電子伝導層も超分岐高分子が高分子マトリクス中に分散された組成物から形成されたものであってもよい。

高分子マトリクスの材料としては、自己組織化構造の形成を阻害しないものであれば、特に制限はなく、例えば、2,2ービス(4ーハイドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)を原料とするポリカーボネート、2,2ービス(3ーメチルー4ーハイドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールC)を原料とするポリカーボネート、ビス(4ーハイドロキシフェニル)フェニルメタン(通称ビスフェノールP)を原料にしたポリカーボネート、1,1ービス(4ーハイドロキシフェニル)シクロヘキサン(通称ビスフェノールZ)を原料とするポリカーボネートや芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂を例示することができる。

5

10

15

20

25

高分子マトリクス中に超分岐高分子を分散させて使用する場合、超分岐高分子の配合量は、40重量%以上100重量%未満であり、好ましくは60重量%以上100重量%未満である。

このような超分岐高分子分散系の組成物を調製する方法には特に制限はなく、例えば、種々の溶剤を用いて調製することができる。好適に用いられる溶剤としては、テトラハイドロフラン(THF)、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、トルエン、クロロベンゼン、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、N,N-ジメチルホルムアルデヒド(DMF)、塩化メチレン等を例示することができる。得られた溶液をスピンコーティング法、ディップコーティング法、キャスティング法、印刷法およびインクジェット法等の方法により塗布または印刷し、乾燥後、必要に応じて加熱処理することにより、超分岐高分子分散系組成物の膜を形成することができる。

超分岐高分子の溶液や超分岐高分子を含む組成物の溶液に、ドーパント等の添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、スチリル色素(DCM)等やn型やp型のドーパント等が挙げられる。超分岐高分子の種類および機能に応じて、種々の添加剤を用いることができる。特に、超分岐高分子は、分子内に蛍光性を有する基や、紫外線吸収性を有する基などを導入することによって、複数の機能を有し得るので、このように添加剤を用いることによって、特性の向上やさらなる機能の複合化ができる。

5

10

15

20

25

本発明による高分子構造体に電圧を印加するための電極を設けることによって、種々の機能素子を構成することができる。例えば、本発明による高分子構造体は、太陽電池、光電変換素子、有機FET素子、コンデンサ、発光素子、エレクトロクロミック素子、ポリマー二次電池等に用いることができる。以下に各用途に適した素子構造の詳細について述べる。

光電変換素子または太陽電池においては、一般的に高分子構造体が一対の平行平板電極で挟まれて配置されるが、櫛形電極上に形成されても良く、これに限定されるものではない。電極材料は特に限定されないが、平行平板電極である場合、少なくとも一方の電極はITO電極、フッ素をドーピングさせた酸化錫等の透明電極であることが好ましい。また、上記高分子構造体はp型半導体性または、ホール伝導性超分岐高分子と、n型半導体性または、電子伝導性超分岐高分子から形成される。また、上記2層のどちらか一方の超分岐高分子に光増感色素基を導入したり、上記2層の間にHOMO(最高被占荷電子帯)準位がホール伝導性超分岐高分子のHOMOよりも低く、LUMO(最低非占荷電子帯)準位が電子伝導性超分岐高分子のLUMOよりも高い光増感色素分子構造を導入した高分

子や超分岐高分子を導入するとさらに向上し、太陽電池などとして用いる場合、高効率な発電を行なうことができる。

5

10

15

20

25

さらには、上記p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分子と、 n型半導体性または電子伝導性超分岐高分子との間に、酸化還元可 能なイオン導電性超分岐高分子またはイオン導電性高分子を設ける ことによって、電気化学光電変換素子を形成することができる。こ のとき、イオン導電性超分岐高分子またはイオン導電性高分子の酸 化還元順位は、p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分子が光 励起される場合、p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分子の LUMOよりも高く、n型半導体性または電子伝導性超分岐高分子 のLUMOよりも低く設定されることが好ましい。一方、n型半導 体性または電子伝導性超分岐高分子が光励起される場合、p型半導 体性またはホール伝導性超分岐高分子のHOMOよりも高く、n型 半導体性または電子伝導性超分岐高分子のHOMOよりも低く設定 されることが好ましい。また、p型半導体性またはホール伝導性超 分岐高分子とn型半導体性または電子伝導性超分岐高分子との両方 が光励起される場合、p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分 子のLUMOよりも高く、n型半導体性または電子伝導性超分岐高 分子のHOMOよりも低く設定されることが好ましい。また、必要 に応じて、各層のいずれかに光増感性色素基を導入してもよい。

3層構造の高分子構造体について、少なくとも2層が超分岐高分子であり、好ましくは隣同士の層が超分岐高分子であり、さらに好ましくは、三層とも超分岐高分子から形成されていることが好ましく。それぞれの層内および層間において、自己組織化構造を形成することによって、特性および信頼性を向上することができる。

発光素子においても、多くの場合、本発明の高分子構造体が平行 平板電極に挟まれて配置される。以下に代表的な機能素子の構造を

図5 (a) から (e) において、参照符号1および4は一対の電極を示し、参照符合2は電子伝導層、参照符号3は電子伝導層(または発光層)、参照符号5はホール伝導層、参照符号6はホール伝導層(または発光層)、参照符号7は発光層、参照符号8は電荷発生層をそれぞれ示している。

5

10

15

20

25

図5 (a) に示した構造1、図5 (b) に示した構造2、および図5 (c) に示した構造3では、一対の両電極1と4から注入された正負のキャリアの再結合効率を向上させることができる。図5 (d) に示した構造4では、電極1および4と発光層7やキャリア伝導層(電子伝導層2およびホール伝導層5) との接触をより確実なものとし、電極1および4からのキャリア注入効率を増大させることができる。また、上記光電変換素子の項で述べたのと同様に、超分岐高分子の内部に発光に係わる基や色素の基、中心構造に発光に係わる基等を導入してもよい。また、機能の異なる超分岐高分子を混合し、超分岐高分子の自己組織化構造を形成し、それによって、キャリア伝導機能と発光機能とを構造的に兼ね備えるようにしてもよい。

このように本発明による機能素子においては、超分岐高分子の分子内における機能の複合化や、分子間の非共有結合的相互作用による自己組織化構造がもたらす機能の複合化が可能である。また、ディップ法やインクジェット法、スピンコーティング法等の公知の塗布法において、重ね塗りによって非共有結合的相互作用による自己組織化構造を形成させたり、インクジェット法のインクやディップ法、スピンコーティング法の溶液で混合し、溶液中または溶媒を除くと同時の成膜中に非共有結合的相互作用による自己組織化構造を形成することが可能である。なお、高分子構造体は機能素子用の基

板上に直接形成してもよいし、上述のように別途形成した高分子構造体を機能素子用の基板に転写してもよい。

非共有結合的相互作用による自己組織化構造は、ナノ構造による 分子レベルで制御され、一層が数~数十nmオーダの積層構造の膜 厚や分子配向までを容易に制御することができ、電界集中効果のた めにキャリアの層間の注入効率が増大するなどの効果があるため、 大幅な性能向上も可能となる。

5

10

15

2.0

25

有機トランジスタ素子は、ホール伝導層および電子伝導層の一方を導電層とし、他方を半導体層とし、上記導電層と半導体層との間に絶縁層が設けられた高分子構造体を用い、この高分子構造体にゲート電極、ソース電極とドレイン電極を形成することにより実現できる。

コンデンサ (キャパシタ) も、ホール伝導層および電子伝導層の一方を導電層とし、他方を半導体層とし、上記導電層と半導体層との間に絶縁層が設けられた高分子構造体を用いて形成される。さらに、ホール伝導層および電子伝導層を導電層とし、導電層どうしの間にイオン伝導性層を挿入したり、ホール伝導層をp型半導体層とし、電子伝導層をn型半導体層とし、これの連続層を形成してもよい。

エレクトロクロミック素子は、ホール伝導層をp型ドーピング可能な高分子層とし、酸化還元反応で変色し、電子伝導性層をn型ドーピング可能な高分子層とし、酸化還元反応で変色し、その層間に支持電解質塩を含んだ層を有する高分子構造体から形成される。また、この素子構造はポリマー二次電池としても用いることができ、高容量、低内部抵抗の二次電池を提供できる。

以上のように本発明の機能素子は、等方的な特性を有する超分岐 高分子を含み、さらに、超分岐高分子の非共有結合的相互作用を介

した自己組織化構造を有する高分子構造体を備えるので、等方性で極めて高いキャリア伝導性を持ち、さらに、確実に層間が接触し、高信頼性、高耐久性の機能素子を提供することができる。また、本発明の機能素子は、単に高分子の溶液(または高分子)を塗布するだけで形成し、膜厚、分子配向まで、ナノスケールの分子レベルの制御が可能ある。

さらに、超分岐高分子の分子中に様々な機能基を導入による機能 の複合化や、非共有結合的相互作用による自己組織化構造による機 能の複合化および新規機能の発現を持った従来に無い機能素子およ び素子構造を提供することができる。これは従来のポリマー材料や ポリマーアロイ系等では、形成することが不可能な構造である。

以下に超分岐高分子の合成例を示す。

ポリプロピレンイミン系のものとして、まず化学式1の第1アミン化合物を水-トルエン中で酢酸触媒によりアクリロニトリルとシアノエチル化反応させることで、化学式2の化合物を生成する。

[化学式1]

$$\langle \bigcirc \rangle$$
—NH₂

「化学式2]

$$\bigcirc$$
N \bigcirc CN

20

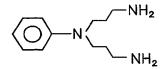
5

10

15

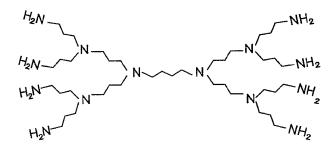
次いで、上記化学式2の化合物に対してコバルト触媒(ラネー触媒)により水素添加反応させることで、化学式3の化合物を生成する。

[化学式3]

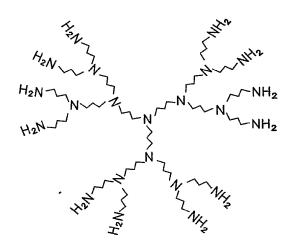


すなわち、1つのアミノ基(化学式1)から、分岐した2つのアミノ基(化学式2)が得られ、上記反応を繰り返すことによって、化学式4、化学式5および化学式6の化合物が容易に得られる。

[化学式4]



[化学式5]

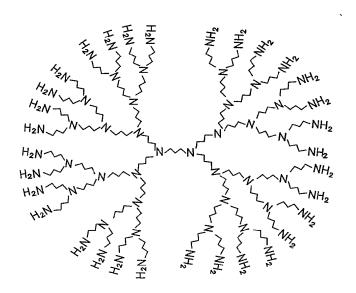


10

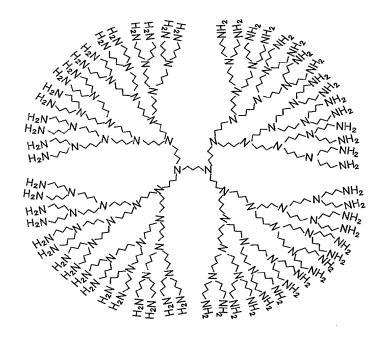
5

[化学式6]

5



また、超分岐高分子を分子の中心から外側に向かって合成するダイバージェント法や外側から中心に向かって合成するコンバージェント法により、化学式7等のデンドリマーを合成することができる。 [化学式7]



また、市販のポリプロピレンイミンデンドリマー(Aldrich社カタログDAB-Am-4,8,16,32,64)を用いてもよい。そこに、4-(N,N-ジエチルアミノ)安息香酸エチル、または4-(1,8-ナフタルジイミジル安息香酸)メチル等をN,N-ジメチルホルムアルデヒドに溶解し、減圧下60℃で加熱攪拌しながら生成するエタノールを留去し、濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して、該デンドリマーやハイパーブランチポリマーの分岐末端のアミノ基が4-ジエチルアミノ安息香酸のアミド、または4-(1,8-ナフタルイミジル)安息香酸のアミド等に変換された物質が得られる。

ポリベンジルエーテル系のものとして4ーブロモメチレン安息香酸メチル(化学式8)等と1,3,5ートリハイドロキシベンゼン(化学式9)を用い、Hawker,C.J.et al.;J.Am.Chem.Soc.,112.p.7638(1990)と同様に無水炭酸カリウムと18ークラウンー6エーテルを使用するエーテル化反応により、超分岐高分子化合物(化学式10)等の、ポリベンジルエーテル系のデンドリマーやハイパーブランチポリマーを得ることが可能であり、4ーブロモメチレン安息香酸メチルの場合、末端のメチルエステル基をカルボキシル基やカリウム塩等に変換することも可能である。

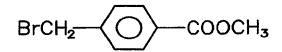
[化学式8]

5

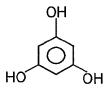
1.0

15

20

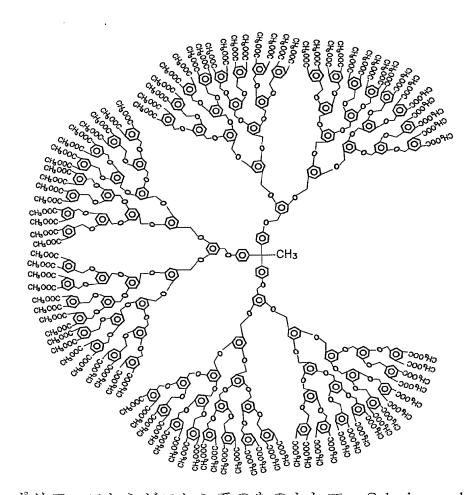


[化学式9]



[化学式10]

5



ポリフェニレンビニレン系のものとして、Shirshendu K. Deb et al.; J. Am. Chem. Soc, 119, p. 9079(1997) を用いて、3, 5-ジ-tert-ブチルベンズアルデヒド(化学式11)と、5-プロモ-m-キシレン

からArbuzov反応の生成物(化学式12)とを水素化ナトリウムをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中で反応させ、生成物(化学式13)を合成する。さらに1,3,5-トリブロモベンゼンの2つの臭素をStillカップリング反応によりビニルに変換し、生成物(化学式14)を生成する。これらを繰り返すことにより、生成物(化学式15)等のポリフェニレンビニレン系のデンドロンを生成する。これにベンゾトリフォスフェイト(化学式16)等の中心構造となり得るものと反応させて、超分岐高分子化合物(化学式17)等の、ポリフェニレンビニレン系のデンドリマーやハイパーブランチポリマーを生成することができる。

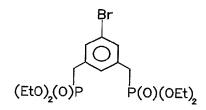
[化学式11]



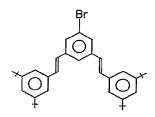
5

10

[化学式12]



15 [化学式13]



[化学式14]

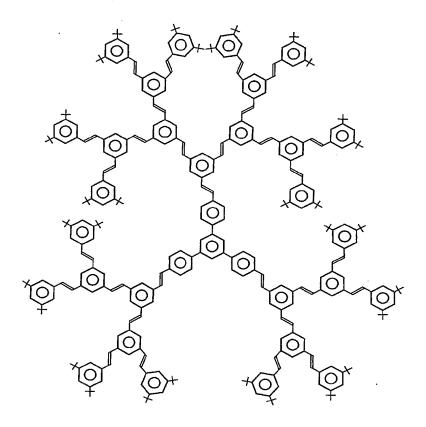
[化学式15]

[化学式16]

10

5

[化学式17]



上記の例では、中心構造と超分岐構造とが共有結合を介して結合された超分岐高分子を例示したが、本発明に用いられる超分岐高分子はこれに限られず、中心構造と超分岐構造とが非共有結合を介して結合したものであってもよい。

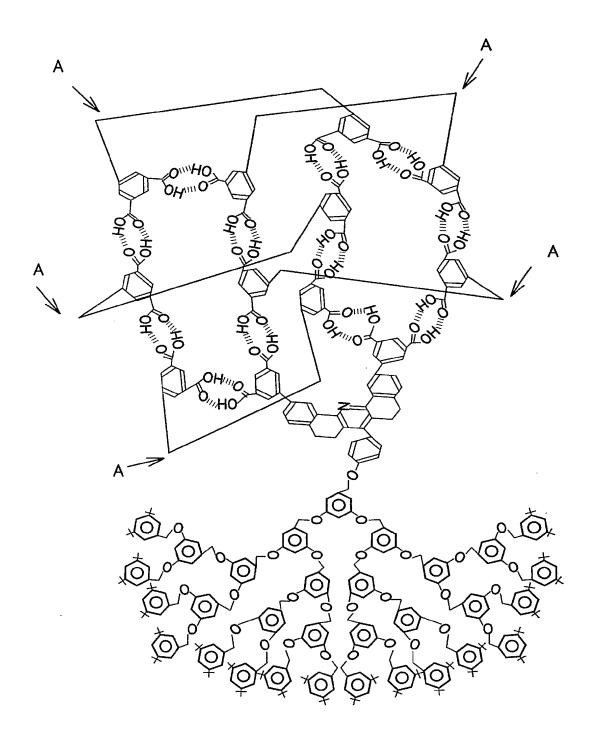
例えば、下記の(化学式18)で示される分子Aは、水素結合によって6個が互いに結合し、(化学式19)で示されるようなデンドリマーを形成する。

10

5

[化学式18]

[化学式19]



以上詳述したように、本発明によれば、超分岐高分子を用いた従

来にない素子構造によって機能素子の性能を向上させることが可能 であり、また、この様な機能素子を簡便に作製することが可能とな り、工業的価値は非常に大きい。

次に、本発明の実施形態による機能素子の実施例を、比較例と共 に以下に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定される ものではない。

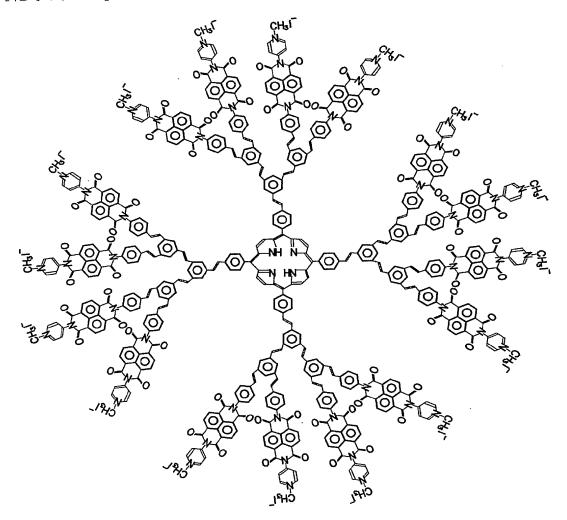
(実施例1)

有機発光素子

10 ガラス基板に陽極としてITOが形成され、ホール伝導層として 一部ランダムにイオン化された超分岐高分子化合物1(化学式2 0)のテトラハイドロフラン溶液を用い、スピンコーティング法に より室温で超分岐高分子化合物1の成膜を行なった。膜厚は100 nmとした。さらに、発光層および電子伝導層を兼ねた超分岐高分 子化合物2(化学式21)のテトラハイドロフラン溶液を用いてス ピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物2の成膜を行い、超分岐高分子化合物1の薄膜と超分岐高分子化合物2の薄膜が 静電相互作用による自己組織化構造を形成した高分子構造体を得た。 超分岐高分子化合物2の膜厚は50nmとした。そして、MgAg 合金(重量比10:1)を蒸着し陰極を形成し、図5(a)に示す 構造の発光素子を作製した。

[化学式20]

[化学式21]



この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させ、初期 5 輝度を測定したところ、1500cd/m²の輝度を示した。さら に、初期輝度が半減するのに3000時間以上を要した。

(比較例1)

ホール伝導層にポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレン 10 スルホン酸ナトリウムの混合物を用いた以外、実施例1と同様の構 造の発光素子を作製した。

この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させ、初期輝度を測定したところ、800cd/m²の輝度を示した。さらに、初期輝度が半減するのに800時間を要した。

5 (実施例2)

10

15

20

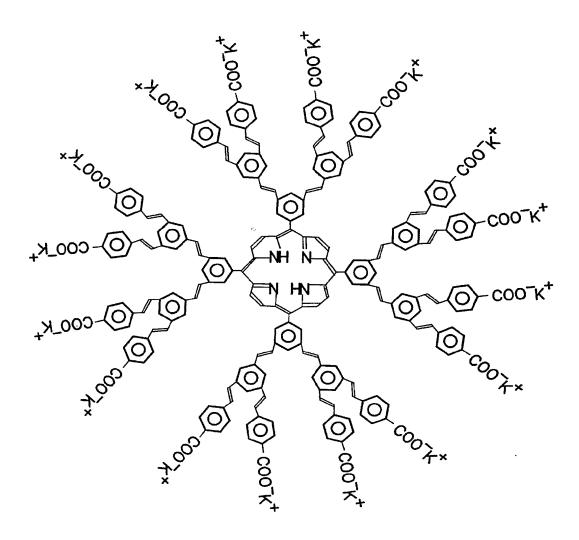
有機発光素子

ガラス基板に陽極としてITOが形成され、ホール伝導層として超分岐高分子化合物3(化学式22)のテトラハイドロフラン溶液を用い、スピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物3の成膜を行なった。膜厚は50nmとした。また、発光層として超分岐高分子化合物4(化学式23)のテトラハイドロフラン溶液を用い、スピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物4の成膜を行なった。膜厚は30nmとした。さらに、電子伝導層として、超分岐高分子化合物5(化学式24)のテトラハイドロフラン溶液を用いてスピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物5の成膜を行い、超分岐高分子化合物4の薄膜と超分岐高分子化合物5の成膜を行い、超分岐高分子化合物4の薄膜と超分岐高分子化合物5の薄膜が静電相互作用による自己組織化構造を形成した高分子構造体を得た。超分岐高分子化合物5の膜厚は50nmとした。そして、MgAg合金(重量比10:1)を蒸着し陰極を形成し、図5(d)に示す構造の発光素子を作製した。

この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させ、初期輝度を測定したところ、 $1500cd/m^2$ の輝度を示した。さらに、初期輝度が半減するのに3000時間以上を要した。

[化学式 2 2]

[化学式23]



[化学式 2 4]

(比較例2)

5 ホール伝導層にポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物を用い、発光層としてポリヘキシルチオフェンを用いた以外、実施例2と同様の構造の発光素子を作製した。この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させ、

初期輝度を測定したところ、 $800cd/m^2$ の輝度を示した。さらに、初期輝度が半減するのに800時間を要した。

(実施例3)

5 有機整流素子

10

15

20

25

ガラス基板にMgAg合金(重量比10:1)蒸着電極が形成され、ホール伝導層として超分岐高分子化合物1(化学式20)のテトラハイドロフラン溶液を用い、スピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物1の成膜を行なった。膜厚は50nmとした。さらに、電子伝導層として超分岐高分子化合物5(化学式24)のテトラハイドロフラン溶液を用いてスピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物5の成膜を行い、超分岐高分子化合物1の薄膜と超分岐高分子化合物5の薄膜が静電相互作用による自己組織化構造を形成した高分子構造体を得た。超分岐高分子化合物5の膜厚は50nmとした。そして、MgAg合金(重量比10:1)を蒸着し上部電極を形成し、有機整流素子を作製した。

この整流素子を、光を遮断して電流一電圧特性を測定した。上部電極を負にした場合にのみ電流が流れる整流特性を示した。さらに、この整流素子を室温で3ヶ月放置した後、同様の測定したところ、特性の劣化や膜界面の剥がれば生じなかった。

(比較例3)

ホール伝導層にポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物を用いた以外、実施例3と同様の構造の有機整流素子を作製した。

この整流素子を、光を遮断して電流ー電圧特性を測定した。上部電極を負にした場合、電流が流れる整流特性を示したが、この整流

素子を室温で3ヶ月放置した後、同様の測定したところ、特性の劣化や膜界面の剥がれが生じていた。

(実施例4)

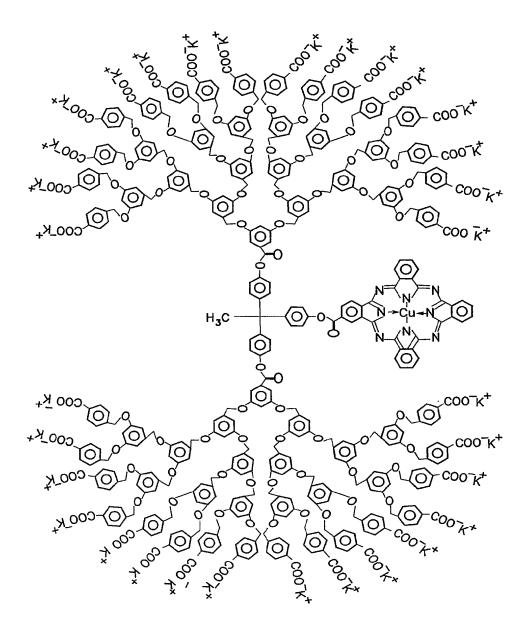
5 有機太陽電池素子

10

15

ガラス基板に電極極としてITOが形成され、ホール伝導層として超分岐高分子化合物3(化学式22)のテトラハイドロフラン溶液を用い、スピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物5の成膜を行なった。膜厚は50nmとした。また、電荷発生層として超分岐高分子化合物6(化学式25)のテトラハイドロフラン溶液を用い、スピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物6の成膜を行なった。膜厚は30nmとした。さらに、電子伝導層として、超分岐高分子化合物5(化学式24)のテトラハイドロフラン溶液を用いてスピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物5の成膜を行い、超分岐高分子化合物6の薄膜と超分岐高分子化合物5の成膜を行い、超分岐高分子化合物6の薄膜と超分岐高分子化合物5の成膜を行い、超分岐高分子化合物5の膜厚は50nmとした。そして、MgAg合金(重量比10:1)を蒸着し電極を形成し、有機太陽電池素子を作製した。

[化学式25]



この太陽電池素子に400nm以下をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期エネルギー変換効率を測定したところ、 $1.8\sim2.2$ %と良好な値が得られた。

(比較例4)

5

ホール伝導層にポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物を用い、電荷発生層として銅フタロシアニンを用いた以外、実施例2と同様の構造の発光素子を作製した。

この太陽電池素子に $400nm以下をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期エネルギー変換効率を測定したところ、<math>1.0 \sim 1.2\%$ という値が得られた。

5

10

15

20

以上の結果から、実施例1から4の機能素子では、2層以上の超 分岐高分子からなる機能層が非共有結合的相互作用により自己組織 化構造を形成したため、素子構造(特に界面構造)が安定化され、 特性を飛躍的に向上することができることがわかった。

次に、超分岐高分子の自己組織化構造を有する半導体層を備えるトランジスタの構成を説明する。以下では、アクティブ駆動型の表示装置のアクティブ素子として好適に用いられる電界効果型トランジスタ(以下、FETという。)を例示するが、本発明はFETに限られず、他のトランジスタにも適用される。

本発明によるFET30の模式な断面図を図6に示す。FET3 0は、ボトムゲート型のトランジスタであり、絶縁性基板31上に 形成されたゲート電極32と、ゲート電極32を覆うように形成されたゲート絶縁層33と、ゲート絶縁層33上に形成されたソース 電極34およびドレイン電極35と、ソース電極34とドレイン電 極35との間に設けられた半導体層36をと有している。また、半 導体層36は、ソース電極34およびドレイン電極35のそれぞれ の一部を覆うように形成されている。

25 トランジスタ 3 0 は、例えば、以下のようにして製造される。 まず、絶縁性基板 3 1 上にゲート電極 3 2 を形成する。ゲート電極 3 2 の材料としては、Cr、Al、Ta、Mo、Nb、Cu、A

g、Au、Pt、Pd、In、Ni、Ndやこれらの合金、ポリシリコン、非晶質シリコン、錫酸化物、酸化インジウム、インジウム 錫酸化物(ITO; Indiumu Tin Oxide)等の無機材料や、ドープされた導電性高分子(例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)とポリスチレンスルホン酸ナトリウムとの混合物等)等の有機材料が挙げられる。また、2層以上の膜を積層しても良い。蒸着法やスパッタリング法、塗布法または印刷法など材料に応じた公知の成膜方法を用いて導電性の膜を堆積した後、フォトリソグラフィー工程およびエッチング工程によって、この導電性膜をゲート電極32の所定の形状に加工する。

5

10

15

20

25

次に、ゲート電極32を覆うように、ゲート絶縁層33を形成する。ゲート絶縁層333の材料としては、SiO₂、SiN、A1₂O₃、等の無機材料や、ポリクロロピレンポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルクロライド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリサルフォン、ポリオルガノシロキサンなどの高分子材料が挙げられる。また、2層以上の膜を積層しても良い。ゲート絶縁層33も公知の成膜方法で堆積され、必要に応じてパターニングされる。

ゲート絶縁層33上にソース電極34およびドレイン電極35を 形成する。ソース電極34およびドレイン電極35の材料としては、 ゲート電極32と同様の材料を用いて、同様の方法で形成され得る。 もちろん、ゲート電極32の材料とソース電極34およびドレイン 電極35の材料とは異なっても良いし、同じでも良い。2層以上の 膜を積層しても良い。

次いで、超分岐高分子を含む有機半導体層を形成する。例えば、 超分岐高分子からなる半導体層は、上述したように、超分岐高分子

の溶液を調製し、この溶液を種々の塗布方法および印刷法を用いて 形成することができる。乾燥後、必要に応じて加熱処理することに より、超分岐高分子の膜を形成することができる。

以上の工程により、本発明によるFET30を製造することができる。本発明によるFETの構造は、上記の例に限られず、トップゲート型であってもよく、さらに、ドレイン電極/ゲート電極/ソース電極が同じ層に並んで配置された、積層型以外の構造でも構わない。

5

10

15

20

25

本発明による有機FETが有する半導体層は、上述したように、 超分岐高分子を有し、且つ、超分岐高分子を介した非共有結合的相 互作用による自己組織化構造を有するので、高いキャリア移動度を 有する。さらに、空気中の酸素や水分の影響を受け難いので安定性 が高く、高信頼性、高耐久性を有する。また、円盤状や球状(楕円 球状も含む)の立体構造を有する超分岐高分子を用いると、導電性 が等方的で且つさらに導電性が高い半導体層を得ることができる。

また、この半導体層は、単に超分岐高分子を含む溶液を塗布または印刷するだけで形成することができるとともに、膜厚、分子配向まで、ナノスケールの分子レベルの制御が可能である。半導体膜の形成に高い温度を必要としないので、プラスチック基板上にも容易に形成できる。

また、例えば不純物のドープ量を多くすることによって、電極として利用可能なレベルの導電性を有する膜を形成することもできるので、ゲート電極32、ソース電極34およびドレイン電極35を全て、超分岐高分子を含む膜で形成することもできる。このとき、例えば、ソース電極34およびドレイン電極35を構成する超分岐高分子と半導体層36を構成する超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって自己組織化構造が形成されるように材料を選択

すると、更に、FETの特性を向上することができる。ソース電極 3 4 およびドレイン電極 3 5 に従来の導電性高分子を用いる場合に も、これらの電極を構成する導電性高分子と、半導体層 3 6 を構成 する超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって自己組織 化構造が形成させることによって、FETの特性を向上することも できる。

5

10

15

20

25

電極材料として用いられる超分岐高分子以外の導電性高分子とし ては、例えば、上述した、ポリスチレン鎖、ポリシロキサン鎖、ポ リエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖やポリイミド鎖等の 主鎖に、フタロシアニン系誘導体、アゾ化合物系誘導体、ペリレン 系誘導体、キナクリドン系誘導体、多環キノン系誘導体、シアニン 系誘導体、フラーレン誘導体、インドール、カルバゾール等の含窒 素環式化合物誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン誘導 体、多環芳香族化合物誘導体等の側鎖が導入されたものが挙げられ る。さらに、共役系高分子鎖である、ポリパラフェニレン等の芳香 族系共役系高分子、ポリアセチレン等の脂肪族系共役系高分子、ポ リピロールやポリチオフェン等の複素環式共役系高分子、ポリアニ リン類やポリフェニレンサルファイド等の含ヘテロ原子共役系高分 子、ポリ(フェニレンビニレン)やポリ(アリーレンビニレン)や、 ポリ(チエニレンビニレン)等の上記共役系高分子の構成単位が交 互に結合した構造を有する複合型共役系高分子等の炭素型共役系高 分子や、ポリシラン類や、ジシラニレンポリマー類、ジシラニレン 一炭素系共役性ポリマー構造などが挙げられる。

さらに、超分岐高分子中に様々な機能基を導入による機能の複合化や、非共有結合的相互作用による自己組織化構造による機能の複合化および新規機能の発現を持った従来に無い機能を有する有機FETおよび素子構造を提供することができる。これは従来のポリマ

ー材料やポリマーアロイ系等では形成することが不可能な構造である。

本発明によるFETは、液晶表示装置や有機EL表示装置に好適に用いられる。例えば、表示装置を作製する際には、FET30のドレイン電極35に接続された画素電極を形成する必要がある。画素電極は、透過型液晶表示装置の場合、錫酸化物、酸化インジウム、ITO等の透明導電膜を用いて形成される。反射型液晶表示装置の場合、A1やAg等の金属膜を用いて形成される。また、有機EL表示装置を作製する際には、Mg、Ca、A1、Au等の金属膜を用いる。画素電極にドレイン電極やソース電極と同じ材料を用いると、画素電極をドレイン電極やソース電極と同じ工程で形成することができる。また、異なる材料を用いる場合は、ドレイン電極やソース電極を形成する前あるいは後に画素電極を形成する。

5

10

15

20

本発明によるFETを用いることによって、液晶表示装置や有機 EL表示装置などのアクティブ駆動型の表示装置を安価に製造する ことができる。勿論、本発明によるトランジスタは、他の種々の電 子機器に用いることができる。

本発明によるトランジスタの半導体層には、上述した超分岐高分子を適宜用いることができる。

本発明によれば、超分岐高分子による自己組織化構造を有する従来にない半導体層を用いることによって、トランジスタの性能を向上させることが可能であり、また、この様なトランジスタおよびそれを用いたアクティブ駆動型の表示装置を簡便に作製することが可能となり、工業的価値は非常に大きい。

25 次に、本発明の実施形態によるトランジスタおよびそれを用いた 表示装置の実施例を比較例と共に以下に説明する。ただし、本発明 はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例5)

5

10

15

実施例5では、図6に示した逆スタガー構造の有機薄膜トランジスタ30を作製した。ゲート電極32はTaを、ソース電極34およびドレイン電極35はアルミニウムを用いて形成した。有機半導体層36は、上記(化7)で表されるポリプロピレンイミン系の球状型デンドリマーを用い、ここでは、5世代デンドリマーを用いた。実施例5のトランジスタ30は、以下の手順で作製した。

- (1)マスクを用いた蒸着法でTaを基板1上に堆積することによって、ゲート電極32を形成する。
 - (2) ゲート電極32の表面を酸化することによって、ゲート絶縁層33を形成する。
 - (3) マスクを用いた蒸着法でアルミニウムを堆積することによって、ソース電極 3 4 およびドレイン電極 3 5 を形成する。このとき、チャネル長が 1 2 μ mとなるように、ソース電極 3 4 とドレイン電極 3 5 との間隔を設定した。
- (4) (化7) に示したデンドリマーをインクジェット法により 所定の位置に付与することによって、有機半導体層 3 6 を形成する。 得られた有機薄膜FET30のキャリア移動度をタイムオブフラ イト法により測定したところ、0.3 c m² V -1 s -1 であった。 また、電流一電圧特性評価より得られたオン/オフ電流比はおよそ 7 桁であった。移動度、オン/オフ電流比の両結果は共に現行の a S i の性能に匹敵するものである。

25 (実施例 6)

球状の立体構造を有するデンドリマーであるポリベンジルエーテル系デンドリマー(化学式10)を用いて有機半導体層36を形成

した以外は、実施例5と同様にして、実施例6のFET30を作製した。

得られたFET30のキャリア移動度は $0.8cm^2V^{-1}s^{-1}$ であり、オン/オフ電流比はおよそ7桁程度であった。

このように、球状デンドリマーを用いることによって、移動度は 更に向上し、a-Siと同程度かもしくはそれ以上の移動度が得られた。

(実施例7)

5

20

25

得られたFET30のキャリア移動度は $25 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、オン/オフ電流比はおよそ 7 桁程度であった。

このように、 π 共役系のデンドロンを用いると、デンドロン間の π 共役相互作用によって自己組織化構造が安定化するとともに、移動度が飛躍的に向上し、低温p-Si と同程度の特性が得られた。

(比較例5)

従来の導電性高分子であるオリゴチオフェンを用いて有機半導体 層36を形成した以外は、実施例5と同様にして、比較例5のFE Tを作製した。FETの構成は図6に示したFET30と同じであ る。

得られたFETのキャリア移動度は $8.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ s^{-1} であり、またオン/オフ電流比はおよそ3桁程度であった。

以上の結果からわかるように、有機半導体層36に種々のタイプ のデンドリマーを用いることにより、有機薄膜FETの性能を飛躍 的に向上することができた。

(実施例8)

5

1.0

15

20

本実施例の液晶表示装置100の模式的な断面図を図7に示す。 この液晶表示装置100は典型的なTNモードのTFT型液晶表示 装置であり、TFT30Aとして実施例7のFET30を用いた点 以外は公知の構成を有しており、公知の方法で製造できる。

ガラス基板41上に、ゲート電極42、ゲート絶縁層43、ソース電極44、ドレイン電極45 および有機半導体層46を有するFET30Aが形成されている。FET30Aのドレイン電極45には、ITOから形成された画素電極47が接続されている。対向基板のガラス基板41には、ITOから形成された対向電極49が設けられている。一対の基板41の液晶層50側の表面は、配向膜48を全面に設けられている。液晶層50の液晶分子は、配向膜48によってTN配向されている。液晶材料として正の誘電率異方性を持つネマティック液晶を用い、プレチルト角が約2°のポリイミド配向膜を用いた。

この液晶表示装置 100を4Vで駆動し、視野角特性評価を行ったところ、コントラスト比10を維持する角度(視野角)が上下、左右ともに80°以上であった。

25 このように、本発明によるFET30Aは、液晶表示装置のTF Tとして好適に用いられることがわかった。本発明によるFETは、

例示した液晶表示装置に限られず、種々のタイプの液晶表示装置に 用いることができる。

(実施例9)

5

1.0

15

20

2.5

本実施例の有機EL表示装置200の模式的な断面図を図8に示す。この有機EL表示装置200は典型的なTFT型有機EL表示装置であり、TFT30Bとして実施例7のFET30を用いた点以外は公知の構成を有しており、公知の方法で製造できる。

有機EL表示装置200は、透明電極(ITO)107が被覆された透明基板101上に有機薄膜からなる電界発光層111および正孔輸送層112が積層され、その上にマトリックス状に分離された画素電極113が形成されており、各画素電極113上には、ドレイン電極105を介してFET30Bが配置されている。

この有機EL表示装置200は、発光面をFET30Bの大きさに依存せずに配置することができるのでの発光面の開口率が高い。また、層間絶縁層114は平坦化層として機能するので、フルカラー表示装置を構成する場合、各画素のFET30Bは平坦な層の上に構成することができる。

有機EL表示装置 200 は、ソース電圧 5 V、ゲート電圧 5 Vで、 7000 C d / m 2 の発光輝度が得られた。また、動画表示も可能である。

このように、本発明によるFET30Bは、有機EL表示装置の TFTとして好適に用いられることがわかった。本発明によるFE Tは、例示した有機EL表示装置に限られず、種々のタイプの有機 EL表示装置に用いることができる。

尚、上記の実施例では、逆スタガー型のFET30Bを用いた例 を説明したが、プレーナ型のFETを用いることもできる。

産業上の利用可能性

5

10

15

20

本発明による高分子構造体は、超分岐高分子を含み、それを介し た非共有結合的相互作用による自己組織化構造を備えるので、従来 の導電性高分子を用いた機能素子の特性および信頼性を向上するこ とができる。

本発明による機能素子は、発光素子、ディスプレイ、太陽電池、 光電変換素子、光変調素子、有機FET素子、コンデンサ、整流素 子または各種センサー素子に好適に適用できる。

また、本発明によると、従来の導電性高分子を用いたトランジスタよりも特性および/または信頼性が改善された有機トランジスタが提供される。本発明によるトランジスタは、アクティブ駆動型表示装置のアクティブ素子として好適に用いられ、従来のa-SiTFTと同程度の特性を有しつつ、安価に製造することが可能である。

請求の範囲

1. ホール伝導層および電子伝導層を備える高分子構造体であって、

第1超分岐高分子と、第2超分岐高分子とを有し、前記第1超分 岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくともいずれか一方は、 ホール伝導性または電子伝導性を有し、前記ホール伝導層および前 記電子伝導層のいずれか一方は前記第1超分岐高分子および前記第 2超分岐高分子のいずれか一方を含み、

5

10

20

25

前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記ホール伝導層と前 記電子伝導層との間の少なくとも1つに、前記第1超分岐高分子ま たは前記第2超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自 己組織化構造を有する、高分子構造体。

- 2. 前記第1超分岐高分子はホール伝導性を有し、前記第2超 分岐高分子は電子伝導性を有する、請求項1に記載の高分子構造体。
 - 3. 前記ホール伝導層は、複数の第1超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記電子伝導層は、複数の第2超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含む、請求項2に記載の高分子構造体。
 - 4. 前記ホール伝導層と前記電子伝導層とは互いに積層されて おり、前記第1超分岐高分子と前記第2超分岐高分子との間の非共 有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造を含む、請求 項3に記載の高分子構造体。

5. 前記ホール伝導層および前記電子伝導層の少なくとも一方は、等方的な特性を有する、請求項3または4に記載の高分子構造体。

- 5 6. 前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくとも一方は、デンドリマーである、請求項1から5のいずれかに記載の高分子構造体。
- 7. 前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少な 10 くとも一方は、2種以上の異なる機能を有する、請求項1から6い ずれかに記載の高分子構造体。
 - 8. 前記第1超分岐高分子と前記第2超分岐高分子との間に、 第3超分岐高分子をさらに有し、前記第3超分岐高分子と、前記第 1超分岐高分子または前記第2超分岐高分子との間の非共有結合的 相互作用によって自己組織化構造が形成されている、請求項1に記 載の高分子構造体。

15

- 9. 前記第1超分岐高分子はホール伝導性を有し、前記第2超 20 分岐高分子は電子伝導性を有し、前記第3超分岐高分子は、ホール 伝導性、電子伝導性およびイオン伝導性のいずれかを有する、請求 項8に記載の高分子構造体。
- 10. 前記ホール伝導層は、複数の第1超分岐高分子によって 形成された自己組織化構造を含み、前記電子伝導層は、複数の第2 超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記ホー ル伝導層と前記電子伝導層との間に、複数の第3超分岐高分子によ

って形成された自己組織化構造を含むさらなる機能層を有する、請求項9に記載の高分子構造体。

11. 前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記さらなる機能層は互いに積層されており、前記第1超分岐高分子と前記第3超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造および前記第2超分岐高分子と前記第3超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造のうちの少なくとも一方を含む、請求項10に記載の高分子構造体。

10

5

- 12. 前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記さらなる機能層の少なくとも1つは、等方的な特性を有する、請求項10または11に記載の高分子構造体。
- 13. 前記第1超分岐高分子、前記第2超分岐高分子および前 記第3超分岐高分子の少なくとも1つは、デンドリマーである、請 求項8から12のいずれかに記載の高分子構造体。
- 14. 前記第1超分岐高分子、前記第2超分岐高分子および前 20 記第3超分岐高分子の少なくとも1つは、2種以上の異なる機能を 有する、請求項8から13のいずれかに記載の高分子構造体。
 - 15. 請求項1から14のいずれかに記載の高分子構造体と、前記高分子構造体に電気的に接続された電極とを有する、機能素子。

25

16. 第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に設けられた半導体層と、前記半導体層に電界を印加するた

めの第3電極とを備え、前記半導体層は、超分岐高分子を含み、且 つ、前記超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自己組 織化構造を有する、トランジスタ。

- 5 17. 前記半導体層は等方的な導電性を有する、請求項16に 記載のトランジスタ。
 - 18. 前記超分岐高分子は、球状の立体構造を有する、請求項16または17に記載のトランジスタ。

10

- 19. 前記超分岐高分子は、円盤状の立体構造を有する、請求項16または17に記載のトランジスタ。
- 20. 前記超分岐高分子は、デンドリマーである、請求項16 15 から19のいずれかに記載のトランジスタ。
 - 21. 前記第3電極によって印加された電界に対する前記半導体層の電界効果を利用する電界効果型トランジスタである、請求項16から20のいずれかに記載のトランジスタ。

20

22. 複数の画素と、それぞれが前記複数の画素に対応して設けられた複数のアクティブ素子とを有し、前記複数のアクティブ素子のそれぞれが、請求項21に記載のトランジスタである、表示装置。

図 1

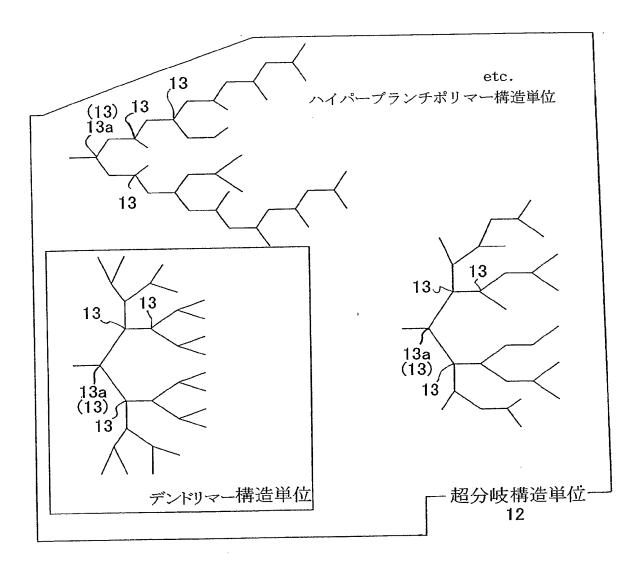


図 2

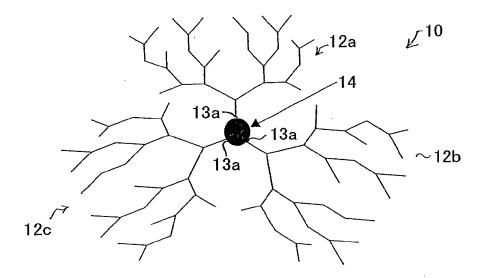
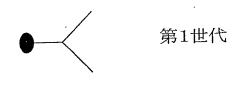
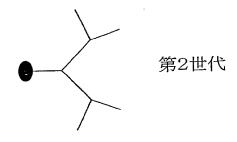


図 3

🕯 :樹木状分岐の開始点





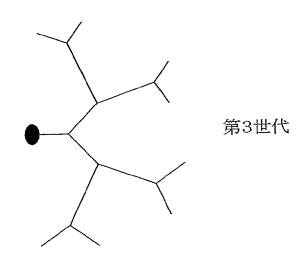
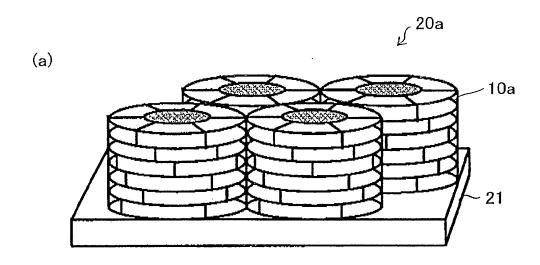


図 4



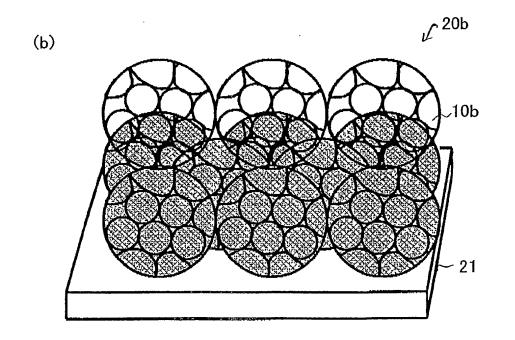


図 5

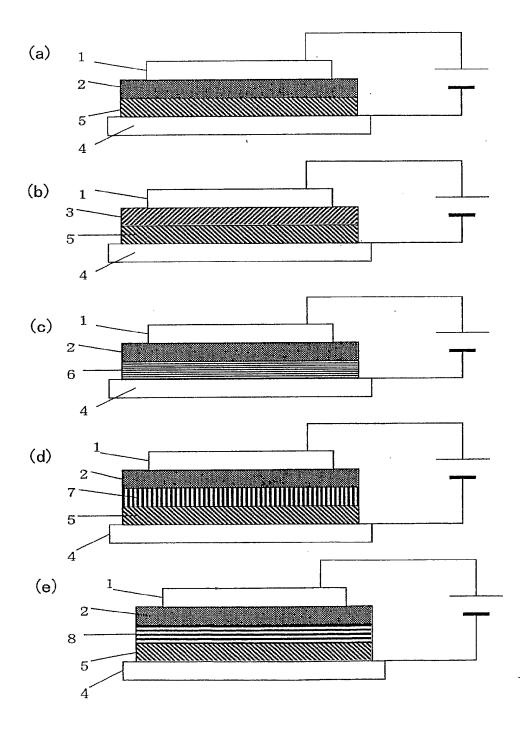
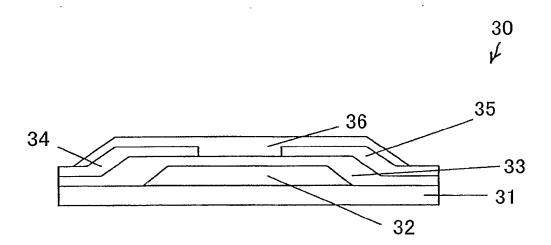
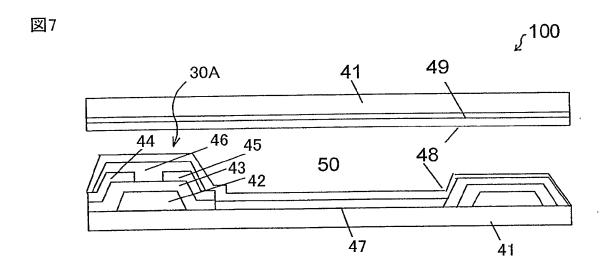
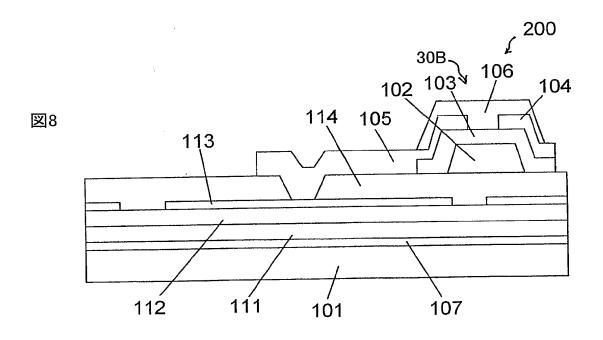


図6







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/08768

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SCARCHED Minimum documentation searched Classification system followed by classification symbols)	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L51/10, H01L29/78					
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. C1	According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
Minimum documentation searched (Classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L51/00-51/40, H05B33/14, H05B33/12, H01L29/78, H01L31/042, H01L29/861, C09K11/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 19371-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A WO 00/36660 AI (Sony International (Europe) GmbH), Jul text a JP 2000-336171 A (Mitsubishi Chemical Corp.), Jul text a EP 1011154 AI A JP 2000-336171 A (Mitsubishi Chemical Corp.), Jul text (Familly: none) EX Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex. ** Special categories of cited documents: "" Special cat						
Jitsuyo Shinan Koho 1992–1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994–2002 Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A WO 00/36660 AI (Sony International (Europe) GmbH), 22 June, 2000 (22.06.00), Full text a JP 2002–532846 A Full text a EP 1011154 AI A JF 2000–336171 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 51 December, 2000 (05.12.00), Full text (Family: none) See patent family annex. ** Special categories of cited documents: """ document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" document but published on or after the international filing date or considered to be of particular relevance "Comment which may throw doubts on priority claim(s) or which seed to establish the publication during the continuation or other cannot be considered to sea believed to be a stable of the publication of the continuation or other cannot be considered to be of particular relevance developed to be of particular relevance the deliming the general state of the action or other cannot be considered to be of particular relevance developed to be of particular relevance the claimed invention cannot be considered to sea believed to be a person skilled in the art decoment published prior to the international filing date to roughly date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the international form the considered to relevance the claimed invention cannot be considered to releva	Minimum de	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L51/00-51/40, H05B33/14, H05B33/22, H01L29/78,				
Jitsuyo Shinan Koho 1992–1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994–2002 Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A WO 00/36660 AI (Sony International (Europe) GmbH), 22 June, 2000 (22.06.00), Full text a JP 2002–532846 A Full text a EP 1011154 AI A JF 2000–336171 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 51 December, 2000 (05.12.00), Full text (Family: none) See patent family annex. ** Special categories of cited documents: """ document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" document but published on or after the international filing date or considered to be of particular relevance "Comment which may throw doubts on priority claim(s) or which seed to establish the publication during the continuation or other cannot be considered to sea believed to be a stable of the publication of the continuation or other cannot be considered to be of particular relevance developed to be of particular relevance the deliming the general state of the action or other cannot be considered to be of particular relevance developed to be of particular relevance the claimed invention cannot be considered to sea believed to be a person skilled in the art decoment published prior to the international filing date to roughly date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the international form the considered to relevance the claimed invention cannot be considered to releva						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A WO 00/36660 A1 (Sony International (Europe) GmbH), 1-22 Full text	Jitsu Kokai	lyo Shinan Koho 1922—1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971—2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koko Jitsuyo Shinan Toroku Koko	o 1994–2002 o 1996–2002		
Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A	Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	e of data base and, where practicable, sear	rch terms used)		
A WO 00/36660 A1 (Sony International (Europe) GmbH), 1-22 June, 2000 (22.06.00), Full text 5 JP 2002-532846 A Full text 5 EP 1011154 A1 A JF 2000-336171 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 1-22 Special categories of cited documents: (Family: none) ** Occument elfaming the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: earlier document but published on or after the international filing date or priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority data claimed document published prior to the international filing date but later than the priority data claimed document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search 28 November, 2002 (28.11.02) Name and mailing address of the ISA/ A Uniforized officer						
22 June, 2000 (22.06.00), Full text	Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Further documents are listed in the continuation of Box C. * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 November, 2002 (28.11.02) Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer	A	22 June, 2000 (22.06.00), Full text & JP 2002-532846 A Full text & EP 1011154 A1		1-22		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance considered to be of particular relevance artier document but published on or after the international filing date "E" earlier document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 November, 2002 (28.11.02) Name and mailing address of the ISA/ "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of mailing of the international search report 10 December, 2002 (10.12.02)	A	05 December, 2000 (05.12.00), Full text		1-22		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 28 November, 2002 (28.11.02) Name and mailing address of the ISA/ Priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered novel or an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search 28 November, 2002 (28.11.02) Date of mailing of the international search report 10 December, 2002 (10.12.02)	× Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	<u> </u>			
	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of mailing of the international search report					
Facsimile No.	Japanese Patent Office					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/08768

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	WO 99/55714 A1 (The University of Akron), 04 November, 1999 (04.11.99), Full text & JP 2002-513047 A Full text & AU 9937632 A & CN 1307605 A & EP 1090072 A1 & US 2001/39328 A1	1-22	
A	US 5536588 A (Kabushiki Kaisha Toshiba), 16 July, 1996 (16.07.96), Full text & JP 6-122277 A Full text	1-22	
A	JP 6-291312 A (Hitachi, Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Full text (Family: none)	1-22	
A	JP 6-97479 A (Mita Industrial Co., Inc.), 08 April, 1994 (08.04.94), Full text (Family: none)	1-21	
A	JP 6-158040 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 07 June, 1994 (07.06.94), Full text (Family: none)	1-22	

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl 7 H01L51/10, H01L29/78

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ H01L51/00-51/40, H05B33/14, H05B33/22, H01L29/78, H01L31/042, H01L29/861, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922年-1996年

日本国公開実用新案公報

1971年-2002年

日本国登録実用新案公報

1994年-2002年

日本国実用新案登録公報

1996年-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
· A	WO 00/36660 A1 (SONY INTERNATIONAL (EUROPE) GMBH) 200 0.06.22,全文 & JP 2002-532846 A, 全文 & EP 1011154 A1	1-22		
A	JP 2000-336171 A (三菱化学株式会社) 200 0.12.05,全文 (ファミリーなし)	1-22		

|×| C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 28.11.02	国際調査報告の発送日 10.12.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官(権限のある職員) 恩田 春香 印 4M 8934
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3462

国際調査報告

C (続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*		関連する 請求の範囲の番号
A	WO 99/55714 A1 (THE UNIVERSITY OF AKRON) 1999. 11. 04, 全文 & JP 20 02-513047 A, 全文 & AU 9937632 A & CN 1307605 A & EP 1090072 A1 & US 2001/39328 A1	$1-2\ 2$
A	US 5536588 A (KABUSHIKI KAISYA TOSHIBA) 1996. 07. 16,全文 & JP 6- 122277 A,全文	1-22
A	JP 6-291312 A (株式会社日立製作所) 1994.1 0.18,全文(ファミリーなし)	1-22
Α.	JP 6-97479 A (三田工業株式会社) 1994.04. 08,全文(ファミリーなし)	1-21
A	JP 6-158040 A (東洋インキ製造株式会社) 199 4.06.07,全文(ファミリーなし)	1-22